

ÉTUDE
SUR LES
CARACTÈRES DE L'HUILE D'OLIVE
AYANT SERVI
A LA PRÉPARATION DE CONSERVES D'ESPOT FUMÉ
PAR
23604 LE Dr M. HENSEVAL ET MAX DENY.

Au mois de Janvier 1901, nous avons préparé de l'esprot fumé d'après la méthode que l'un de nous a décrite dans les Annales de la Société scientifique (t. XXV, 1^{re} partie); puis il a été mis en boîtes avec de l'huile d'olive de la marque Muratorio et stérilisé à 110° pendant 30 minutes.

Nous avons voulu nous assurer que l'huile d'olive employée était bien pure et nous en avons déterminé les caractères.

Après un an environ, en février 1902, nous avons fait l'analyse de l'huile qui avait séjourné dans les boîtes.

Nous avons tenu à faire les principales déterminations que l'on fait habituellement sur les huiles, sans tenir compte de leur importance relative au point de vue de la recherche des fraudes et sans préjuger des caractères sur lesquels auraient pu porter particulièrement les modifications. Les caractères de l'huile d'olive ne sont pas absolument fixes; nous pourrions ainsi découvrir les moindres modifications; en outre, il y a autant d'intérêt à connaître ceux qui n'ont pas subi de changement que ceux qui en ont subi.

Les méthodes d'analyse des huiles sont extrêmement variées; il ne sera peut-être pas inutile de donner quelques indications brèves sur celles que nous avons suivies en certains cas.

L'indice d'iode a été déterminé par la méthode primitive de Hübl (on mélange la solution d'iode et de sublimé 24 heures avant l'essai) après 6 heures à la lumière diffuse. L'indice d'acétyle a été fait par la méthode de Lewkowitz: l'acide acétique fixé par l'huile ou les acides gras est mis en liberté et entraîné par un courant de vapeur; puis il est évalué par titrage. La glycérine a été dosée par la méthode de Bull ou par la méthode au bichromate. Les matières insaponifiables ont été dosées par la méthode suivante:

Le savon est dissous dans l'eau et extrait à froid par l'éther sulfurique dans une boule à décantation ; on évapore l'éther et on sèche, puis on reprend le résidu par l'éther sulfurique parfaitement anhydre que l'on évapore, sèche et pèse. Cette méthode permet d'obtenir des matières insaponifiables exemptes de cendres.

L'huile et les acides gras ne sont jamais séchés à l'étuve, mais dans le vide à basse température ; on évite ainsi l'oxydation de ces substances qui est très énergique dans ces conditions. L'exemple suivant le démontre amplement. A titre de contrôle, nous avions tenu à faire vérifier certaines de nos déterminations par M. Servais, assistant au laboratoire, sans lui donner aucune indication sur la nature des échantillons. Il avait préparé les acides gras de deux façons :

a) Dans le premier cas, il sécha à l'étuve à 100° les acides gras préparés par la méthode ordinaire.

b) Dans le second cas, il les sécha dans le vide à basse température.

Voici les résultats qu'il obtint pour l'indice d'iode des acides gras de trois huiles :

	Acides gras séchés à l'étuve	Acides gras séchés dans le vide
Huile d'esprot	146,81	161,90
» d'olive	75,80	87,89
» d'olive de conserve	85,33	100,70

Cet exemple montre qu'il n'est pas indifférent de déterminer l'indice d'iode sur des acides gras préparés d'une façon quelconque ; en général, il est préférable de faire cet indice sur les huiles, parce que ces substances sont moins altérables que leurs acides gras fixes. Dans notre travail, nous avons déterminé l'indice d'iode des huiles et des acides gras ; nous avions surtout pour but d'étudier aussi bien que possible un caractère qui nous paraissait très important.

Comparaison des caractères de l'huile d'olive avant la fabrication des conserves et après séjour d'un an dans les boîtes de conserve d'esprot fumé.

	Huile d'olive avant utilisa- tion	Huile d'olive ayant séjourné un an dans les boîtes
I ESSAIS SUR LES HUILES COMME TELLES		
Densité	0.91736	0.9186
Echauffement sulfurique . . .	47°.3	59.9
Indice de réfraction . . .	62.6 à 25°	65.4 à 25°
Acidité	5.7	6.8
Indice de saponification . . .	194.9	195.2
» Hehner	95.8	94.67
» Reichert	0.86	2.00
» d'iode	84.9	97.2
» d'acétyle. . . .	7.1	7.08
Dosage de la glycérine	10.5	10.70
» des matières insaponifiables	0.95	0.79
Réactions de coloration (sur l'huile même)		
A) Action de l'acide chlorhydrique sucré et furfurolé	Absence de coloration	Absence de coloration
B) Action de l'azotate d'argent . . .	Aucune réduction	Aucune réduction
c) Recherche de l'acide arachidique . . .	Absence	Absence
D) Action de l'acide azotique	Aucune coloration	Coloration brun-rougeâtre
II. ESSAIS SUR LES ACIDES GRAS.		
Point de fusion.	26.7	27.08
Point de solidification	21.2	22.55
Chiffre d'acidité	200.0	201.12
Chiffre de saponification	210.57	212.24
Différence (lactones ?)	10.56	11.12
Indice d'iode	87.68	99.42
Indice d'acétyle	10.75	10.50
Réactions de coloration (sur les acides gras)		

Action de l'acide chlorhydrique sucré et furfurolé	Absence de coloration	Absence de coloration
b) Action de l'azotate d'argent.	Aucune réduction	Aucune réduction

REMARQUES. — 1. Si on examine attentivement ces deux tableaux, on remarque que certains caractères essentiels de l'huile d'olive sont profondément modifiés dans celle qui a séjourné dans les boîtes de conserve. Ce sont : l'échauffement sulfurique ou degré de Maumené, l'indice de réfraction et l'indice d'iode. L'huile d'olive des boîtes présente en outre une réaction de coloration anormale avec l'acide azotique. On sait que cette coloration existe aussi pour l'huile de coton et l'huile d'œillette. Mettons en regard les indices modifiés.

	Huile d'olive employée pour la fabrication	Huile d'olive ayant séjourné dans les boîtes
Echauffement sulfurique	47.3	59.9
Indice de réfraction	62.6 à 25°	65.4 à 25°
Indice d'iode	{ huile acides gras	{ 84.9 87.68 97.2 99.42

2. — L'indice de saponification, l'indice de Hehner, l'indice d'acétyle de l'huile sont restés fixes. Le point de fusion et de solidification, le chiffre d'acidité et de saponification, l'indice d'acétyle des acides gras sont restés normaux et n'ont pas varié. (Les petites différences se trouvent dans les limites d'analyse.)

3. — L'acidité, l'indice de Reichert et la quantité des matières saponifiables sont peut-être légèrement modifiés, mais les modifications sont insignifiantes pour indiquer une influence quelconque de la stérilisation sur l'huile contenue dans les boîtes.

4. — Si l'expert n'avait eu à sa disposition que l'huile provenant des boîtes de conserve, il aurait dû conclure à une falsification par l'huile de coton ou plutôt l'huile d'œillette, puisqu'elle ne donne pas la réaction de Béchi.

Les modifications subies par l'huile qui a séjourné dans les boîtes de conserve peuvent-elles s'expliquer ?

Dans les boîtes de conserve, le contenu est absolument soustrait à l'action de l'air. Cette condition est indispensable à leur conservation : la moindre fissure provoque la putréfaction du contenu des boîtes. D'ailleurs, l'oxydation de l'huile provoquerait une modification en sens contraire de celle que nous avons constatée et particulièrement de l'indice d'iode.

L'action de la chaleur sous pression, pendant la stérilisation, pourrait, à la rigueur, provoquer une saponification en présence d'eau surchauffée ; il en reste toujours un peu dans les poissons. Mais on peut voir par l'examen de nos chiffres que l'importance de cette cause est minime : l'acidité de l'huile est à peine modifiée et l'indice de saponification ne l'est pas. Il faut donc écarter ces causes. L'huile a dû *dissoudre* une substance contenue dans le poisson et qui peut en modifier les caractères. Quelle est cette substance ? Il était naturel de penser à l'huile du poisson lui-même. Nous avons fait une étude détaillée de l'huile d'esprot et voici les résultats auxquels nous sommes arrivés.

ANALYSE DE L'HUILE D'ESPROT.

I. Essais sur l'huile comme telle.

Densité	0,9274
Echauffement sulfurique	96,5
Indice de réfraction	76,5 à 25°
Acidité	6,885
Indice de saponification.	194,5
Indice de Hehner	95,10
Indice de Reichert.	1,40
Indice d'Iode	142,0 à 122,5
Indice d'acétyle	8,8
Dosage de la glycérine	10,48
Dosage des matières insaponifiables	1,36
Réactions de coloration (sur l'huile elle-même).	

- a) Action de l'acide sulfurique. Coloration violette, puis rouge cerise et rouge noirâtre.
- b) Action de l'acide azotique. Teinte rose feu qui s'accentue, devient rouge, puis se fonce et passe au brun-foncé.
- c) Réactif de Cailletet. Teinte rouge qui se fonce rapidement et devient brun-foncé.

II. Essais sur les acides gras.

Point de fusion	25,4
Point de solidification	27,9
Chiffre d'acidité	196,3
Chiffre de saponification	200,8
Différence (lactones ?)	4,5
Indice d'iode	147,6
Indice d'acétyle.	8,4

Au cours de l'étude détaillée que nous avons faite de l'huile d'esprot, nous avons constaté que certains caractères étaient très variables, entr' autres l'indice d'iode.

Dans une huile qui avait été bien préparée, séparée immédiatement de l'eau et des matières organiques, mise à cristalliser au froid pendant 2 mois, puis filtrée trois mois après sa fabrication, nous trouvons 142,0 pour l'indice d'iode; un an plus tard, nous ne trouvons plus, dans la même huile, que 122,5.

A titre de contrôle et pour nous assurer de la variabilité de ce caractère, nous avons remis à M. Servais une huile fraîche qui venait d'être préparée et qui n'avait pas été privée de sa stéarine pour en déterminer l'indice d'iode. Il a obtenu les chiffres suivants:

1 ^{er} essai	158,9
2 ^d essai	157,8

Si l'huile avait été entièrement privée de sa stéarine, elle aurait donné un chiffre encore plus fort.

On sait que les huiles de poissons ont, en général, un indice d'iode très élevé et variable. Pour ne citer que l'huile de foie de morue, tous les auteurs qui ont déterminé ce caractère ont trouvé

des chiffres différents. M.M. Jorissen et Eug. Hairs (note sur l'huile de foie de morue; Journal de pharmacie de Liège, III, n° 2, février 1896) avaient nettement observé le fait de la diminution de l'indice d'iode dans l'huile de foie de morue : une huile de foie de morue préparée avec des foies provenant d'Ostende avait pour indice d'iode : 165 ; quatre mois plus tard, elle ne marquait plus que 155,8 ; puis le chiffre resta stationnaire.

Cette propriété est encore plus prononcée dans l'huile d'esprot.

REMARQUE. — L'examen comparatif des chiffres obtenus dans l'analyse de l'huile d'esprot avec celui de l'huile d'olive ayant séjourné dans les boîtes de conserve montre que les chiffres correspondant à ceux qui ont été modifiés dans l'huile d'olive sont très élevés dans l'huile d'esprot. Mettons les en regard dans les trois produits :

	Huile d'olive	Huile ayant séjourné dans les boîtes	Huile d'esprot
Echauffement sulfurique	47.3	59.9	96°5
Indice de réfraction	62.5 à 25°	65.4 à 25°	76°5 à 25°
Indice d'iode	{ huile acides gras	{ 84.9 87.68	{ 142.0 147.6

En examinant ces chiffres, il semble qu'il n'y ait qu'une seule explication possible : l'huile d'esprot a diffusé dans l'huile d'olive et en a modifié les caractères.

Ajoutons, en outre, que cette explication est encore confirmée par la coloration produite par l'acide azotique.

CONCLUSIONS.

1. — L'huile d'olive ayant séjourné dans les boîtes de conserves d'esprot fumé a subi des modifications dans ses caractères essentiels. Ces modifications portent sur l'échauffement sulfurique, l'indice de réfraction, l'indice d'iode et la coloration par l'acide azotique.

2. — Ces modifications peuvent s'expliquer en admettant la diffusion de l'huile d'esprot dans l'huile d'olive.

Cette question nous avait été signalée par M. l'Inspecteur général du service de la fabrication et du commerce des denrées alimentaires et c'est, à sa demande, que nous avons exécuté ce travail.